

嫌気性処理における高級脂肪酸の阻害および分解特性に関する研究

著者	？ 春 鳳
号	2015
発行年	1996
URL	http://hdl.handle.net/10097/7288

氏 名	Chu Chun Feng 褚 春 鳳
授 与 学 位	博士（工学）
学 位 授 与 年 月 日	平成9年3月25日
学位授与の根拠法則	学位規則第4条第1項
研究科、専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 （博士課程）土木工学専攻
学 位 論 文 題 目	嫌気性処理における高級脂肪酸の阻害 および分解特性に関する研究
指 導 教 官	東北大学教授 野池達也
論 文 審 査 委 員	主査 東北大学教授 野池達也 東北大学教授 須藤隆一 東北大学教授 大村達夫

論 文 内 容 要 旨

脂質は食品工場排水、下水汚泥、食堂排水、都市下水、パーム油工場排水などに40~33,000mg/Lの濃度で含まれており、特に下水汚泥の場合は、全CODの42%、食堂排水は30%、都市下水は20~25%を脂質が占めている。脂質含有排水の処理法は物理化学的処理法と生物学的処理法に分類されており、自然浮上、加圧浮上、薬剤添加および好気性生物処理法等がある。嫌気性処理において脂質の加水分解生成物である高級脂肪酸は分解速度が遅いだけでなく阻害性も有していることから、処理の難しい基質の一つとされている。そのため、嫌気性処理における高級脂肪酸の挙動に関する研究が注目を集めている。既往の研究は大きく分けて(1)嫌気性処理に及ぼす高級脂肪酸の阻害効果の把握と緩和方法の検討、(2)嫌気性処理における高級脂肪酸の分解の促進という二つの課題に集約されている。

本研究は、脂質の嫌気性分解における中間生成物である高級脂肪酸を中心として、嫌気性処理の各段階における高級脂肪酸の阻害特性のモデル化・定量化、高級脂肪酸による各反応への阻害型式の解明、中温及び高温嫌気性処理における高級脂肪酸の処理特性の比較を行うことで、脂質含有排水の嫌気性処理に関して基礎的な検討を行った。

本論文の内容は次の通り、7章より構成されている。

第1章「総論」では研究の背景、意義および目的について述べた。

第2章「嫌気性処理における高級脂肪酸の挙動に関する研究現況および研究課題」では、嫌気性処理プロセスにおける反応促進・阻害因子をまとめた上で、高級脂肪酸に関する応用現況および研究課題を整理し、本研究の位置付けと目的を明らかにした。

第3章「嫌気性細菌に及ぼす高級脂肪酸の阻害特性」では、嫌気性処理における酸生成段階としてセルロース、グルコース、ゼラチンおよび中間代謝産物として酢酸、プロピオン酸の分解に対して、脂質の分解に伴っ

て生成する高級脂肪酸の中で最も高い比率で存在するパルミチン酸の阻害特性を回分実験により明らかにした。さらに、高級脂肪酸の細菌群に対する阻害性および細菌群の疎水性との関係について検討を行った。嫌気性処理を担う細菌群が利用する有機物の分解に対するパルミチン酸の阻害効果を、基質分解が開始するまでの遅滞時間の増大および基質分解活性の低下という2つの指標を利用して定量的に表現することができた。5種類の基質に対するパルミチン酸による阻害の強さは、セルロースに対して最も強く、グルコース>酢酸>プロピオン酸>ゼラチンの順で弱くなった。疎水性が小さい汚泥は、疎水性が大きい汚泥よりパルミチン酸による阻害効果が強い。

細菌に対する高級脂肪酸の阻害は、高級脂肪酸が吸着することによって行われると推定されており、一般に親水性物質同士および疎水性物質同士は吸着し易いと考えられている。高級脂肪酸は長鎖炭化水素鎖とカルボキシル基(-COOH)を持ち、長鎖炭化水素鎖は非極性(疎水性)であり、カルボキシル基は極性(親水性)を有している。図1に示したように、水は親水性をもつため、水溶液系において高級脂肪酸は外表面にカルボキシル基を向け、中心に長鎖炭化水素鎖が集中したミセルを生成する。従って、反応槽内部では高級脂肪酸は、親水性物質として振る舞うため、親水性の汚泥界面に吸着し易くなる。即ち、疎水性の小さい汚泥界面(親水性の大きい汚泥界面)は疎水性の大きい汚泥界面(親水性の小さい汚泥界面)より高級脂肪酸が表面に吸着し易くなるため、阻害性が大きくなると考えられる。

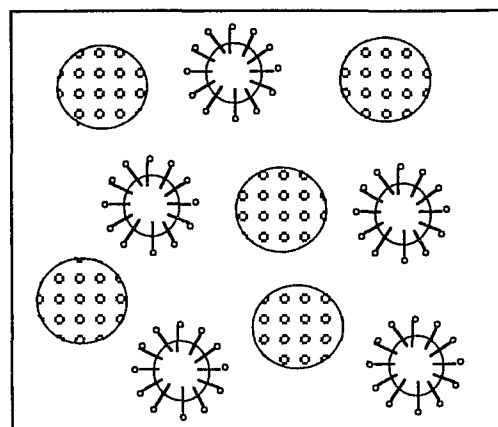
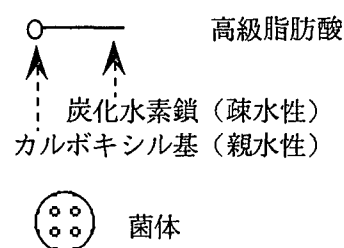


図1 嫌気性消化における菌体と高級脂肪酸の存在状態の概略図



第4章「中温および高温メタン発酵に及ぼす高級脂肪酸の阻害効果の比較」では、中温(35°C)および高温(55°C)の条件で、酢酸を分解対象基質として用い、飽和高级脂肪酸($C_{10:0}$ 、 $C_{12:0}$ 、 $C_{14:0}$ 、 $C_{16:0}$ 、 $C_{18:0}$)および不飽和高级脂肪酸($C_{18:1}$ (trans)、 $C_{18:1}$ (cis)、 $C_{18:2}$ 、 $C_{18:3}$)の阻害性を実験的に定量化し、中温および高温における高級脂肪酸の阻害効果の比較検討を行った。メタン発酵に及ぼす阻害特性と高級脂肪酸の種類の関係はメタン生成活性の低下で表現することができた。メタン生成活性を50%低下させる高級脂肪酸負荷(MIL₅₀)から判断した阻害の強さは、飽和高级脂肪酸および不飽和高级脂肪酸の中で中温および高温のいずれの条件においても $C_{18:2}$ 、 $C_{18:3}$ 、 $C_{18:1}$ (cis)による阻害効果は大きく、次に $C_{12:0}$ 、 $C_{14:0}$ 、 $C_{10:0}$ であり、 $C_{16:0}$ 、 $C_{18:0}$ および $C_{18:1}$ (trans)による阻害効果は小さかった。MIL₅₀から判断した阻害の強さは、飽和高级脂肪酸で比較すると、中温では $C_{12:0} > C_{10:0} > C_{18:0} > C_{14:0} = C_{16:0}$ であるのに対して、高温では $C_{14:0} > C_{12:0} > C_{10:0} > C_{18:0} > C_{16:0}$ であった。また、 C_{18} で比較すると、中温では、 $C_{18:2} > C_{18:1}$ (cis)、 $C_{18:3} > C_{18:1}$ (trans) $> C_{18:0}$ であるのに対して、高温では $C_{18:2} > C_{18:3} > C_{18:1}$ (cis) $> C_{18:1}$ (trans) $> C_{18:0}$ となった。

高級脂肪酸による阻害効果は高級脂肪酸の溶解性、疎水性および分子の表面面積と関係することが指摘

されており、高級脂肪酸が阻害効果を表すためには水に溶解する必要があることから、水への溶解性が高いほど阻害効果は大きくなり、高級脂肪酸の疎水性が大きいほど高級脂肪酸と細菌の親和性が高まることから阻害効果は大きくなる。飽和高级脂肪酸は炭素数の増加に従って溶解性が低下し、疎水性が増大するため、溶解性および疎水性による総合的阻害効果は中温の場合 $C_{12:0}$ と高温の場合 $C_{14:0}$ で最大となり、結果として中温の場合 $C_{12:0}$ と高温の場合 $C_{14:0}$ による阻害効果が一番高くなると考えられる。 C_{18} 不飽和高级脂肪酸の場合 ($C_{18:1}(\text{trans})$ 例外) 飽和高级脂肪酸と違い、水和物として水に溶解することから、水への溶解性と高い疎水性を併せ持つため阻害性が強くなる。また、5種類の C_{18} による阻害効果が異なることは溶解性とその界面特性の違いが原因と考えられる。不飽和高级脂肪酸は飽和高级脂肪酸より分子の表面面積が大きく、cis型はtrans型より表面面積が大きいことが明らかになっており、高級脂肪酸の表面面積が大きいほど阻害性は強くなることから、本研究で阻害性の強さが $C_{18:1}(\text{trans}) > C_{18:0}$ となった原因は高級脂肪酸の表面面積の増大であり、 $C_{18:1}(\text{cis}) > C_{18:1}(\text{trans})$ の原因は溶解性と表面面積が増加するためであると考えられる。また、二重鎖数が増加するほど阻害性が高くなる傾向と $C_{18:2}$ と $C_{18:3}$ の阻害性が高くなったことは一致した。

第5章「嫌気性処理における高級脂肪酸の阻害効果の動力学解析」では、セルロース、グルコース、酢酸およびプロピオン酸を分解可能な4種類の中温嫌気性細菌群、中温および高温酢酸資化メタン生成細菌群の基質利用特性に及ぼす高級脂肪酸の阻害型式を動力学モデルを用いた解析によって明らかにした。高級脂肪酸による阻害のモデルは次に示したHan and Levenspiel型式を用いた。

$$K_s^* = \left(1 - \frac{L_i}{L_i^*}\right)^m$$

$$k^* = \left(1 - \frac{L_i}{L_i^*}\right)^n$$

ここで、 K_s^* は相対半飽和定数、 k^* は相対最大比基質利用速度、 L_i は阻害剤負荷、 L_i^* は阻害剤の限界負荷、 m, n は定数である。阻害型式は以下の基準で判定した。

拮抗型 (competitive)	$K_s^* > 1.0$	$k^* = 1.0$
非拮抗型 (non-competitive)	$K_s^* = 1.0$	$k^* < 1.0$
不拮抗型 (un-competitive)	$K_s^* < 1.0$	$k^* < 1.0$
混合型 (mixed)	$K_s^* > 1.0$	$k^* < 1.0$

高級脂肪酸の阻害型式は細菌群の種類と関係があり、高級脂肪酸の種類および温度とは関係がなかった。セルロース、グルコース、酢酸およびプロピオン酸の基質分解を行う嫌気性細菌群に対する高級脂肪酸の阻害型式は、それぞれ不拮抗型、拮抗型、不拮抗型および混合型であった。中温および高温酢酸資化性メタン生成反応に及ぼす飽和高级脂肪酸および不飽和高级脂肪酸の阻害型式は、いずれも不拮抗型であった。

第6章「中温および高温嫌気性処理を用いた高級脂肪酸の処理特性の比較」では、脂質の分解に伴って生成する高級脂肪酸の中で、一般に最も高い比率で存在するパルミチン酸の中温および高温における嫌気性処

理特性を動力学モデルを用いた解析によって明らかにした。パルミチン酸分解およびメタン生成特性を次に示したGompertz型式を用いて解析した。

$$M = P \cdot \exp \left\{ -\exp \left[\frac{V_m \cdot e}{P} (\lambda - t) + 1 \right] \right\}$$

ここで、Mは分解したパルミチン酸量あるいは生成したメタン量、Pは分解可能な最大パルミチン酸量あるいは生成可能な最大メタン生成量、 V_m は最大パルミチン酸分解速度あるいは最大メタン生成速度、 λ は遅滞時間、 t は経過時間である。比メタン生成速度とパルミチン酸による阻害作用との関係は次に示したHaldane型式で表せる。

$$R = \frac{R_m}{\frac{K_s}{S} + 1 + \left(\frac{S}{K_i} \right)^n}$$

ここで、Rは比メタン生成速度、 R_m は最大比メタン生成速度、 K_s は半飽和定数、 K_i は阻害定数、Sはパルミチン酸濃度、 n は定数である。動力学解析した結果、中温の場合と比較して高温におけるパルミチン酸の分解速度は1.2~1.5倍大きい、パルミチン酸処理可能な負荷は2倍大きかった。酢酸資化性メタン生成細菌および酸生成細菌の細菌数は中温と高温でほとんど同じであったが、水素資化性メタン生成細菌の細菌数は中温より高温の方が高い値となったことから、水素資化性メタン生成細菌の働きで水素分圧が低く保たれたことで中温と比較して高温での高級脂肪酸の分解特性が優れていたと考えられる。

第7章「総括および結論」では、本研究を通して得られた成果を総括している。

審査結果の要旨

食品工場排水や食堂排水中に高濃度に含有する脂質は、嫌気性処理過程において加水分解生成物である高級脂肪酸を生じ、その阻害性のゆえに難分解基質の一つと考えられている。脂質含有排水の嫌気性処理を効率的に行うためには、嫌気性分解の各段階に対する高級脂肪酸の阻害特性を明らかにする必要がある。本論文は嫌気性処理における物質分解の各段階における高級脂肪酸の阻害特性のモデル化、中温および高温嫌気性処理における高級脂肪酸の分解特性について基礎的検討を行ったもので、全編7章からなる。

第1章は総論であり、本研究の背景および目的について述べている。

第2章では、嫌気性処理プロセスにおける反応促進・阻害因子、ことに高級脂肪酸の阻害作用に関して、従来得られた研究成果をまとめ研究課題の整理を行っている。

第3章では、セルロース、グルコース、ゼラチンおよび中間代謝生成物の主成分である酢酸およびプロピオン酸の嫌気性分解に対して、脂質の分解に伴って生成する高級脂肪酸の中で最も高い比率で存在するパルミチン酸の阻害特性および各基質で馴養した汚泥の疎水性との関係について、バイアルびんによる回分実験により検討し、5種類の基質に対するパルミチン酸の阻害の強さは、セルロースに対して最も強く、グルコース>酢酸>プロピオン酸>ゼラチンの順に減少する、疎水性が小さい汚泥は疎水性が大きい汚泥よりパルミチン酸による阻害効果が大きい、等の新しい知見を得ている。

第4章では、中温(35℃)および高温(55℃)の条件下で、酢酸を分解対象基質として、飽和高级脂肪酸($C_{10:0}$, $C_{12:0}$, $C_{14:0}$, $C_{16:0}$, $C_{18:0}$)および不飽和高级脂肪酸($C_{18:1}$ (trans), $C_{18:1}$ (cis), $C_{18:2}$, $C_{18:3}$)の阻害性について比較検討し、高級脂肪酸の阻害効果は高温のほうが中温より緩和されること、また、メタン生成活性を50%低下させる高級脂肪酸負荷(MIL_{50})は、中温および高温では異なった値を示すことを明らかにしている。これは有用な知見である。

第5章では、嫌気性細菌群の基質利用特性に対する高級脂肪酸阻害型式について、動力学モデルを用いた解析を行い、セルロース、グルコース、酢酸およびプロピオン酸の基質分解に対する阻害型式は、それぞれ、不拮抗型、拮抗型、不拮抗型および混合型であり、中温および高温酢酸資化性メタン生成反応に及ぼす飽和および不飽和脂肪酸の阻害型式は、いずれも不拮抗型であることを見出している。これも新しい知見である。

第6章では、パルミチン酸の中温および高温における分解特性について、動力学モデルによる解析を行い、中温の場合と比較して高温における分解速度は1.2~1.5倍大きいこと等を明らかにしている。

第7章は結論である。

以上要するに本論文は、嫌気性処理の物質分解過程に対する高級脂肪酸の阻害特性、中温および高温嫌気性処理における高級脂肪酸の分解特性について解明したもので、環境工学の発展に寄与するところが少ない。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。